

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-176297

(43)Date of publication of application : 09.07.1996

(51)Int.Cl.

C08G 69/10

C08G 73/06

(21)Application number : 06-318638

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 21.12.1994

(72)Inventor : NAKATO TAKESHI
KURAMOCHI MAYUMI
TOMITA MASAYUKI

(54) PREPARATION OF POLYSUCCINIMIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To efficiently prepare high-molecular weight polysuccinimide in simplified steps by reacting aspartic acid in a specific mixed solvent in the presence of an acid catalyst.

CONSTITUTION: Aspartic acid is reacted in a mixed solvent of an aprotic polar solvent with a solvent selected from the group consisting of arom. hydrocarbon solvents, halogenated hydrocarbon solvents, ether solvents and ester solvents in the presence of an acid catalyst to prepare polysuccinimide. A method wherein aspartic acid is subjected to a solid phase reaction in the presence of a phosphoric acid or polyphosphoric acid catalyst is known as a conventional method of preparing high-molecular weight polysuccinimide. However, this method involves various problems such as the necessity of the step of removing the catalyst as a post-treatment step, a corrosion resistance required of equipment therefor, and solidification of the polymer in the course of preparation thereof. By contrast, according to the foregoing procedure, high-molecular weight polysuccinimide can be efficiently prep'd. in simplified steps.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

01.02.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

13.07.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-176297

(43) 公開日 平成8年(1996)7月9日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 8 G 69/10

73/06

識別記号

NRN

NTM

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平6-318638

(22) 出願日 平成6年(1994)12月21日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 中藤 毅

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号

三菱化学株式会社筑波研究所内

(72) 発明者 蔵持 まゆみ

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号

三菱化学株式会社筑波研究所内

(72) 発明者 富田 雅之

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号

三菱化学株式会社筑波研究所内

(74) 代理人 弁理士 曾我 道照 (外6名)

(54) 【発明の名称】 ポリスクシンイミドの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 ポリスクシンイミドの新規な製造方法の提供。

【構成】 アスパラギン酸を、芳香族炭化水素系溶媒、ハロゲン化炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒およびエステル系溶媒からなる群より選ばれた溶媒と非プロトン性極性溶媒との混合溶媒中、酸触媒の存在下で反応させることを特徴とするポリスクシンイミドの製造方法。

【効果】 本発明の製造方法により、高分子量のポリスクシンイミドを簡略化された工程で効率良く製造することが可能となる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アスパラギン酸を、芳香族炭化水素系溶媒、ハロゲン化炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒およびエステル系溶媒からなる群より選ばれる溶媒と非プロトン性極性溶媒との混合溶媒中、酸触媒の存在下で反応させることを特徴とするポリスクシンイミドの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ポリスクシンイミドの製造方法に関する。本発明の方法で得られるポリスクシンイミドはポリアスパラギン酸の前駆体として有用であり、これらのポリスクシンイミドおよびポリアスパラギン酸は共に、キレート剤、スケール防止剤、洗剤用ビルダー、分散剤および肥料用添加剤として有用なものである。

【0002】

【従来の技術および課題】従来、ポリスクシンイミドの製造方法としては、アスパラギン酸またはマレアミド酸を 180℃以上の高温下に固相で反応させる方法（米国特許第 5057597 号明細書、同第 5219986 号明細書、同第 5315010 号明細書または特開平 6-206937 号公報等参照）、アンモニアと無水マレイン酸を 120℃以上の温度下に固相で反応させる方法（米国特許第 4839461 号明細書および同第 5296578 号明細書等参照）、ならびにアスパラギン酸またはマレアミド酸を、ポリエチレングリコール、N-メチルピロリドンまたはスルホラン等の溶媒の存在下、120℃以上の温度下に反応させる方法（特開平 6-145350 号公報または特開平 6-211982 号公報等参照）等の方法が知られている。しかし、これらの方法はいずれも、原料を高い温度条件下に長時間反応させる必要があり、しかも高分子量のポリスクシンイミドを製造することができない。

【0003】高分子量のポリスクシンイミドを製造し得る方法としては、アスパラギン酸を、リン酸またはポリリン酸触媒の存在下、100～250℃の温度下に固相で反応させる方法（特公昭 48-20638 号公報または米国特許第 5142062 号明細書等参照）が知られている。しかし、これらの方法では大量のリン酸またはポリリン酸触媒を使用する必要があるために、後処理工程で触媒を除くための煩雑な工程が必要であるという問題、および反応に使用する装置に耐腐食性が要求される等の問題を生じている。さらには、これらの製造方法においては固相で反応を行うことから、製造中に重合によりポリマーが固化し、工業的な製造が困難であるという問題も生じている。本発明は、高分子量のポリスクシンイミドを簡便に製造する方法を提供する目的でなされたものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題

に鑑み鋭意研究を行ったところ、アスパラギン酸を、芳香族炭化水素系溶媒、ハロゲン化炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒およびエステル系溶媒からなる群より選ばれる溶媒と非プロトン性極性溶媒との混合溶媒中、酸触媒の存在下で反応させることにより、高分子量のポリスクシンイミドを簡便に製造し得ることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0005】かくして、本発明によれば、アスパラギン酸を、芳香族炭化水素系溶媒、ハロゲン化炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒およびエステル系溶媒からなる群より選ばれる溶媒と非プロトン性極性溶媒との混合溶媒中、酸触媒の存在下で反応させる、高分子量のポリスクシンイミドの製造方法が提供される。以下に本発明の方法を詳述する。

【0006】（反応溶媒）本発明の方法においては、溶媒として芳香族炭化水素系溶媒、ハロゲン化炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒およびエステル系溶媒からなる群より選ばれる溶媒（以下これを溶媒（A）と称する。）と非プロトン性極性溶媒との混合溶媒が使用される。本発明の方法に使用し得る溶媒（A）は、芳香族炭化水素系溶媒、ハロゲン化炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒およびエステル系溶媒からなる群より選ばれる、100℃以上の沸点を有する溶媒であり、130℃以上の沸点を有することが好ましい。具体的には、キシレン、ジエチルベンゼン、クロロトルエン、ジクロロベンゼン（上記 4 種はそれぞれ、そのオルト、メタまたはパラ異性体単独からなるものであっても、2 種類以上の異性体の混合物からなるものであってもよい。）、トルエン、1,4-ジクロロブタン、クロロベンゼン、アミルベンゼン、キュメン、メシチレン、テトラリン、ジクロロエチルエーテル、ブチルエーテル、ジイソアミルエーテル、アニソール、酢酸-n-アミル、酢酸イソアミル、酢酸メチルイソアミル、酢酸メトキシブチル、酢酸シクロヘキシル、酢酸ベンジル、プロピオン酸-n-ブチル、プロピオン酸イソアミル、酪酸イソアミルおよび酪酸-n-ブチル等を挙げることができる。これらの中でも、ジエチルベンゼン、クロロトルエン、1,4-ジクロロブタン、メシチレン、ジイソアミルエーテルおよび酪酸イソアミルが、適度な沸点を有している点で好ましく、さらには、クロロトルエンおよびメシチレンが特に好ましい。

【0007】本発明の方法に使用し得る非プロトン性極性溶媒としては、特に限定されるものではないが、130℃以上の沸点を有するものが好ましく、具体的には、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンおよびテトラメチル尿素酸等のアミド系溶媒；ジメチルスルホキシド、スルホラン等のイオウ系溶媒；ならびにヘキサメチルホスホアミド等のリン系溶媒等が挙げられる。これらの中でも、

1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンおよびスルホランが、150℃以上の沸点を有している点、および容易に水と共沸しない点で特に好ましい。全溶媒中における非プロトン性極性溶媒の量は、通常は1~99重量%、好ましくは1~95重量%、さらに好ましくは3~90重量%である。混合溶媒は、アスパラギン酸100重量部に対し、通常は100~5000重量部、好ましくは200~2000重量部の割合で使用することができる。

【0008】(酸触媒) 本発明の方法に使用し得る重縮合反応用触媒としては、硫酸、無水硫酸、リン酸、ポリリン酸、メタリン酸および縮合リン酸等の無機酸触媒；ならびにp-トルエンスルホン酸、トリクロル酢酸、トリフルオロ酢酸およびトリフルオロメタンスルホン酸等の有機酸触媒が挙げられる。これらの中でも、弱酸であるリン酸が好ましい。酸触媒の使用量は、アスパラギン酸1モルに対し、通常は0.0002~2.0モル、好ましくは0.002~1.0モルの範囲である。

【0009】(反応条件) 本発明の方法における重縮合反応の反応温度は、通常は100~280℃、好ましくは130~250℃の範囲である。重縮合温度が100℃未満では反応が容易に進行せず、また、280℃を超えると分解生成物が生成するので好ましくない。反応時の圧力には特に制限はなく、常圧、減圧または加圧のいずれでもよいが、通常は10Pa~1MPaの範囲である。反応時間は1分~100時間、好ましくは10分~50時間、最も好ましくは15分~20時間である。また、反応の実質上の終点は、反応中に副生してくる水が共沸されなくなった点である。後処理工程は、重合物の用途に合わせて適宜選択することができる。例えば、遠心分離により溶媒を除く方法、または遠心分離後さらに水あるいは低沸点溶媒により洗浄する方法等の常法により行うことができる。

【0010】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により些かも制限されるものではない。尚、合成したポリスクシンイミドの分子量は東ソー(株)社製 TSK gel GMHHR-M LiBr、TSK gel G2000HHR カラムおよび溶離液に10mM LiBrのジメチルホルムアミドを用いた GPC クロマトグラフ(示差屈折計)により得られたポリスチレン換算値である。

【0011】実施例1

冷却器、温度計、攪拌器および水分分離器を備えた200mL容四口フラスコ内に、アスパラギン酸25g、85%リン酸2.5g、メシチレン56gおよびスルホラン24gを仕込んだ。次いで、常圧、メシチレンの還流下(162℃)に4.5時間保ち重縮合反応を行わせた。反応中に生じた水はメシチレンと共に系外へ留去せしめた。反応終了後、反応液を濾過して反応生成物を収

集した。得られた生成物を純水100gで4回洗浄し、さらにメタノール100gで洗浄した。次いで、生成物を減圧下に80℃で24時間乾燥させ、黄白色のポリスクシンイミド粉末17.9gを得た。理論量に対する収率は98%であった。得られたポリスクシンイミドのポリスチレン換算の分子量をGPC測定により求めたところ、重量平均分子量が66000、数平均分子量が25000であった。

【0012】実施例2

冷却器、温度計、攪拌器および水分分離器を備えた200mL容四口フラスコ内に、アスパラギン酸25g、85%リン酸2.5g、p-クロロトルエン40gおよびスルホラン40gを仕込んだ。次いで、常圧、p-クロロトルエンの還流下(164℃)に4.5時間保ち重縮合反応を行わせた。反応中に生じた水はp-クロロトルエンと共に系外へ留去せしめた。反応終了後、反応液を濾過して反応生成物を収集した。得られた生成物を純水100gで4回洗浄し、さらにメタノール100gで洗浄した。次いで、生成物を減圧下に80℃で24時間乾燥させ、黄白色のポリスクシンイミド粉末16.9gを得た。理論量に対する収率は93%であった。得られたポリスクシンイミドのポリスチレン換算の分子量をGPC測定により求めたところ、重量平均分子量が59000、数平均分子量が27000であった。

【0013】実施例3

実施例1で使用したスルホランを1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン24gに変更した以外は実施例1と同様の方法により、黄白色のポリスクシンイミド粉末17.3gを得た。理論量に対する収率は95%であった。得られたポリスクシンイミドのポリスチレン換算の分子量をGPC測定により求めたところ、重量平均分子量が42000、数平均分子量が23000であった。

【0014】実施例4

実施例2で使用したリン酸をp-トルエンスルホン酸3.6gに変更した以外は実施例2と同様の方法により、黄白色のポリスクシンイミド粉末17.3gを得た。理論量に対する収率は95%であった。得られたポリスクシンイミドのポリスチレン換算の分子量をGPC測定により求めたところ、重量平均分子量が41000、数平均分子量が23000であった。

【0015】実施例5

実施例1で使用したメシチレンの量を72g、スルホランの量を8gにそれぞれ変更した以外は実施例1と同様の方法により、黄白色のポリスクシンイミド粉末17.8gを得た。理論量に対する収率は98%であった。得られたポリスクシンイミドのポリスチレン換算の分子量をGPC測定により求めたところ、重量平均分子量が40000、数平均分子量が23000であった。

【0016】実施例6

実施例1で使用したメシチレンをジイソアミルエーテル

56 gに変更した以外は実施例1と同様の方法により、黄白色のポリスクシンイミド粉末17.8 gを得た。理論量に対する収率は98%であった。得られたポリスクシンイミドのポリスチレン換算の分子量をGPC測定により求めたところ、重量平均分子量が35000、数平均分子量が20000であった。

【0017】実施例7

実施例1で使用したメシチレンを酪酸イソアミル56 gに変更した以外は実施例1と同様の方法により、黄白色のポリスクシンイミド粉末17.7 gを得た。理論量に対する収率は97%であった。得られたポリスクシンイミドのポリスチレン換算の分子量をGPC測定により求めたところ、重量平均分子量が37000、数平均分子量が20000であった。

【0018】実施例8

実施例1で使用したメシチレンを1,4-ジクロロブタン56 gに変更した以外は実施例1と同様の方法により、黄白色のポリスクシンイミド粉末17.6 gを得た。理論量に対する収率は97%であった。得られたポリスクシンイミドのポリスチレン換算の分子量をGPC測定により求めたところ、重量平均分子量が35000、数平均分子量が20000であった。

【0019】比較例1

冷却器、温度計、攪拌器および水分分離器を備えた500 mL容四口フラスコ内に、アスパラギン酸200 gを仕込んだ。次いで、窒素気流下、260°Cに維持した油浴により加熱しながら6時間重縮合反応を行わせた。反応終了後、茶褐色のポリスクシンイミド粉末140.0 gを得た。理論量に対する収率は97%であった。得られたポリスクシンイミドのポリスチレン換算の分子量をGPC測定により求めたところ、重量平均分子量が15000、数平均分子量が8800であった。

【0020】比較例2

1 L容のナスフラスコ内に、アスパラギン酸50 gおよび85%リン酸4.2 gを仕込んだ。次いで、前記ナスフラスコをロータリーエバポレーターに取り付け、これを180°Cに維持した油浴により4時間加熱して重縮合反応を行わせた。反応終了後にこれを冷却し、生成したガラス状の塊をN,N-ジメチルホルムアミドに溶解

し、水を添加して沈殿を形成させ、これを濾過して沈殿物を収集した。得られた沈殿物を中和するまで水で洗浄してリン酸を除去した。85°Cで24時間かけて乾燥し、黄白色のポリスクシンイミド粉末34.0 gを得た。理論量に対する収率は93%であった。得られたポリスクシンイミドのポリスチレン換算の分子量をGPC測定により求めたところ、重量平均分子量が28000、数平均分子量が12000であった。

【0021】上記実施例および比較例により得られたポリスクシンイミドのポリスチレン換算の分子量（重量平均分子量および数平均分子量）をGPC測定により求めた結果を下記表1に示す。

【0022】

【表1】

表1 ポリスクシンイミドのポリスチレン換算分子量

製造方法	重量平均分子量	数平均分子量
実施例1	66000	25000
実施例2	59000	27000
実施例3	42000	23000
実施例4	41000	23000
実施例5	40000	23000
実施例6	35000	20000
実施例7	37000	20000
実施例8	35000	20000
比較例1	15000	8800
比較例2	28000	12000

【0023】上記の表1に明示される如く、本発明の方法により製造されたポリスクシンイミドは、比較例の方法により製造されたものに比べて、非常に高い重量平均分子量および数平均分子量を有している。さらに、本発明の方法は、比較的高分子量のポリスクシンイミドを製造し得る比較例2の方法に比べても、簡略化された工程で、即ち簡便に、高分子量のポリスクシンイミドを製造することができる。

【0024】

【発明の効果】前述した如く、本発明の方法によれば、高分子量のポリスクシンイミドを、簡略化された工程で効率良く製造することができる。